

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-76986

(P2000-76986A)

(43)公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51)Int.Cl.
H 01 J 1/312
9/02

識別記号

F I
H 01 J 1/30
9/02

マークド (参考)
M
M

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-257650

(22)出願日 平成10年8月28日 (1998.8.28)

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 池田 順司

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号株式
会社ニコン内

(74)代理人 100100413

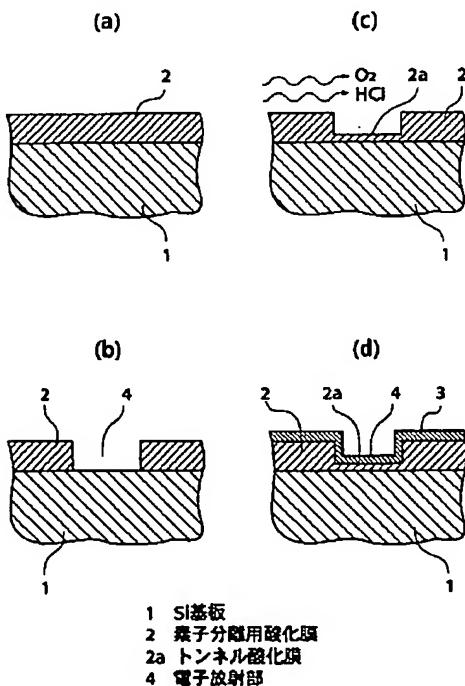
弁理士 渡部 溫

(54)【発明の名称】 薄膜冷陰極及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 半導体基板と薄膜電極との間の酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させた薄膜冷陰極及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る薄膜冷陰極は、固体内で加速されたホットエレクトロンを利用して、真空中に電子を放射するものである。この薄膜冷陰極は、Si基板1と、該Si基板1上に熱酸化により形成され、ゲッタリング処理が施されたトンネル酸化膜2aと、該酸化膜2a上に形成された薄膜電極3と、を具備するものである。上記ゲッタリング処理はハロゲン含有酸化処理である。即ち、例えは塩化水素HClのようなハロゲン含有ガスを添加した酸素O₂を供給してSi基板1上の熱酸化を行うものである。これにより、酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体内で加速されたホットエレクトロンを利用して、真空中に電子を放射する薄膜冷陰極であって；半導体基板と、該半導体基板上に熱酸化により形成され、ゲッタリング処理が施された酸化膜と、該酸化膜上に形成された電極と、を具備することを特徴とする薄膜冷陰極。

【請求項2】 上記ゲッタリング処理がハロゲン含有酸化処理であることを特徴とする請求項1記載の薄膜冷陰極。

【請求項3】 上記酸化膜が、 $10\text{ MV}/\text{cm}$ 以上の電界で絶縁破壊を起こすものであることを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜冷陰極。

【請求項4】 上記電極が金属又は低抵抗半導体により形成されていることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項記載の薄膜冷陰極。

【請求項5】 固体内で加速されたホットエレクトロンを利用して、真空中に電子を放射する薄膜冷陰極の製造方法であって；半導体基板表面をゲッタリング処理をして熱酸化することにより、該半導体基板上に酸化膜を形成する工程と、該酸化膜上に電極を形成する工程と、を具備することを特徴とする薄膜冷陰極の製造方法。

【請求項6】 上記ゲッタリング処理がハロゲン含有酸化処理であることを特徴とする請求項5記載の薄膜冷陰極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子顕微鏡や電子線露光装置などの電子線を用いる装置に使用する薄膜冷陰極及びその製造方法に関する。特には、半導体基板と薄膜電極との間の酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させた薄膜冷陰極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】図2は、従来の薄膜冷陰極を示す断面図である。この薄膜冷陰極は、Journal of Vacuum Science and Technology, vol. B11, pp. 429-432 (1993)に掲載されたものであり、金属-絶縁体-半導体で構成されている。

【0003】図2に示すように、Si基板11の表面上にはSiO₂等の素子分離用酸化膜12が形成されている。この素子分離用酸化膜12は、全体的に約500nmの厚さを有し、局所的に厚さが約5～20nmの部分を多数個有する。この厚さ約5～20nmの部分がトンネル酸化膜12aとなる。このトンネル酸化膜12aは、乾燥雰囲気中の酸素を酸化炉内に供給しSi基板11を加熱することによって得られる熱酸化膜である。素子分離用酸化膜12及びトンネル酸化膜12aの上には厚さが約10～30nmのアルミニウム等からなる薄膜

2

電極13が形成されている。このトンネル酸化膜12aの凹部が電子放射部14となる。

【0004】上記薄膜冷陰極において、Si基板11と薄膜電極13との間に、薄膜電極13の側を正極性にして数Vの電圧を印加すると、Si基板11からトンネル酸化膜12aへ電子はトンネル注入され、電子放射部14からホットエレクトロンと呼ばれる速度エネルギーを持った電子が真空へ放射される。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のホットエレクトロンを利用した薄膜冷陰極を電子源として動作させるには、トンネル酸化膜12aに数MV/cmという高電界を印加しなければならない。このため、トンネル酸化膜12aには充分な絶縁耐圧が必要となる。しかし、このトンネル酸化膜12aは、上述したように乾燥した酸素を酸化炉内へ供給してSi基板11を酸化することによって得られる熱酸化膜である。この酸化膜の破壊電界は $6\sim 12\text{ MV}/\text{cm}$ 程度であった。このため、トンネル酸化膜12aの絶縁耐圧が充分ではなく、トンネル酸化膜の絶縁破壊が問題となっていた。

20 【0006】なお、上記破壊電界は、ランプ電圧に対して流れる電流を測定し、絶縁破壊する電圧から計算される酸化膜中の電界である。このランプ電圧に対して流れる電流の測定方法は、Journal of Vacuum Science and Technology, vol. B11, pp. 429 (1993)のFig.4, Fig.5 (a)で示されているようなものである。これらの図には示されていないが、さらに電圧を上げると急激に大電流が流れる不連続点が存在し、この不連続点をもって破壊電圧とし、それから求められる電界を破壊電界としてトンネル酸化膜の耐圧評価を行った。

30 【0007】本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、半導体基板と薄膜電極との間の酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させた薄膜冷陰極及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る薄膜冷陰極は、固体内で加速されたホットエレクトロンを利用して、真空中に電子を放射する薄膜冷陰極であって；半導体基板と、該半導体基板上に熱酸化により形成され、ゲッタリング処理が施された酸化膜と、該酸化膜上に形成された電極と、を具備することを特徴とする。また、上記ゲッタリング処理がハロゲン含有酸化処理であることが好ましい。

40 【0009】上記薄膜冷陰極では、半導体基板上にゲッタリング処理を施した熱酸化により酸化膜を形成するため、そのゲッタリング作用により酸化膜中及び酸化膜と半導体基板との界面に存在するアルカリイオンを除去することができる。これにより、酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させることができる。

50 【0010】また、上記酸化膜が、 $10\text{ MV}/\text{cm}$ 以上

の電界で絶縁破壊を起こすものであることが好ましい。また、上記電極が金属又は低抵抗半導体により形成されていることが好ましい。

【0011】本発明に係る薄膜冷陰極の製造方法は、固体内で加速されたホットエレクトロンを利用して、真空中に電子を放射する薄膜冷陰極の製造方法であって；半導体基板表面をゲッタリング処理を施して熱酸化することにより、該半導体基板上に酸化膜を形成する工程と、該酸化膜上に電極を形成する工程と、を具備することを特徴とする。また、上記ゲッタリング処理がハロゲン含有酸化処理であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施の形態について説明する。図1（a）～（d）は、本発明の実施の形態による薄膜冷陰極の製造方法を示す断面図である。

【0013】まず、図1（a）に示すように、Si基板1の表面を洗浄した後、Si基板1の表面上に隣り合う素子間を分離するための素子分離用酸化膜2を湿式酸化により形成する。この素子分離用酸化膜2の厚さは例えば約500nm程度である。

【0014】次に、図1（b）に示すように、素子分離用酸化膜2の上にレジスト膜（図示せず）を塗布し、このレジスト膜をリソグラフィー技術を用いて所望のパターンに加工する。その後、このレジストパターンをマスクとして素子分離用酸化膜2に緩衝フッ酸（BHF）などによるウエットエッチングを施す。これにより、素子分離用酸化膜2に凹部（即ちSi基板1の表面が露出した部分）が形成され、この凹部が電子放射部4となる。

【0015】この後、図1（c）に示すように、ゲッタリング処理（例えばハロゲン添加酸化法）による熱酸化を施してSi基板1表面が露出した部分にトンネル酸化膜2aを形成する。すなわち、Si基板1を図示せぬ酸化炉に入れ、この酸化炉内に例えば塩化水素HClのようなハロゲン含有ガスを添加した酸素O₂を供給すると共に熱酸化を行う。この際、Si基板1に供給されたハロゲンはトンネル酸化膜中及びトンネル酸化膜2aとSi基板1との界面に存在するナトリウム等のアルカリイオンをゲッタする。これにより、トンネル酸化膜2aの絶縁耐圧を向上させることができる。

【0016】具体的には、トンネル酸化膜2aは、10MV/cm以上の電界で絶縁破壊を起こすものである。この破壊電界は、ランプ電圧に対して流れる電流を測定し、絶縁破壊する電圧から計算される酸化膜中の電界で

ある。なお、上記ハロゲン添加酸化法は通常のMOSプロセスに使われている技術であるが、電子を真空中に放出する陰極に適用した例はない。

【0017】次に、図1（d）に示すように、トンネル酸化膜2a及び素子分離用酸化膜2の上にアルミニウム等の薄膜電極3を蒸着などによって形成する。

【0018】上記薄膜冷陰極において、Si基板1と薄膜電極3との間に、薄膜電極3の側を正極性にして数Vの電圧を印加すると、Si基板1からトンネル酸化膜2aへ電子はトンネル注入され、電子放射部4からホットエレクトロンと呼ばれる速度エネルギーを持った電子が真空へ放射される。

【0019】上記実施の形態によれば、Si基板1の表面にトンネル酸化膜2aを形成する際にハロゲン添加酸化法を用いているため、そのゲッタリング作用によりトンネル酸化膜2aの絶縁耐圧特性を向上させ、より高い電圧を薄膜電極3とSi基板1の間に印加しても絶縁破壊を起こすことのないトンネル酸化膜2aを得ることができる。従って、この薄膜冷陰極では、より大きい放射電流を得ることができる。

【0020】尚、上記実施の形態では、薄膜電極3をアルミニウム等の金属により形成しているが、薄膜電極を高濃度に不純物がドープされた低抵抗半導体により形成することも可能である。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、半導体基板上にゲッタリング処理を施した熱酸化により酸化膜を形成する。したがって、半導体基板と薄膜電極との間の酸化膜の絶縁耐圧特性を向上させた薄膜冷陰極及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

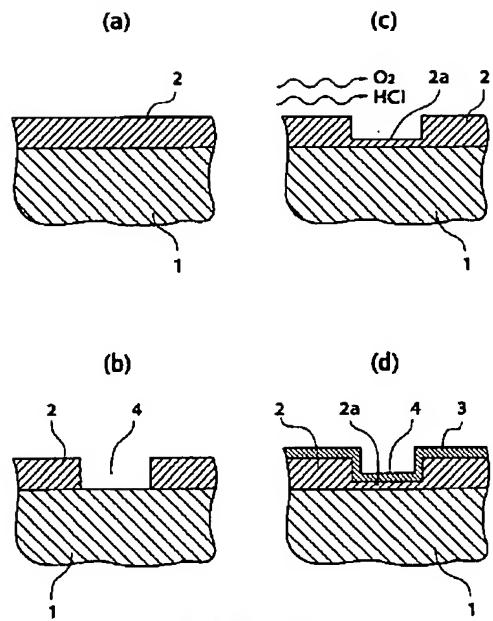
【図1】図1（a）～（d）は、本発明の実施の形態による薄膜冷陰極の作成プロセスを示す断面図である。

【図2】従来の薄膜冷陰極を示す断面図である。

【符号の説明】

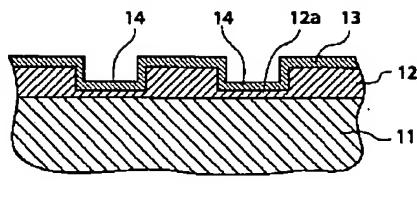
1…Si基板	2…素子分離用酸化膜	3…薄膜電極
2a…トンネル酸化膜		11…Si基板
4…電子放射部		12a…トン
12…素子分離用酸化膜、		12…電子放
13…薄膜電極		14…電子放
40	射部	射部

【図1】



1 Si基板
2 粒子分離用酸化膜
2a トンネル酸化膜
4 電子放射部

【図2】



PAT-NO: JP02000076986A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000076986 A
TITLE: THIN-FILM COLD CATHODE AND ITS
MANUFACTURE
PUBN-DATE: March 14, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IKEDA, JUNJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIKON CORP	N/A

APPL-NO: JP10257650

APPL-DATE: August 28, 1998

INT-CL (IPC): H01J001/312, H01J009/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film cold cathode improved in the dielectric pressure resistance characteristic of an oxide film between a semiconductor substrate and a thin-film electrode, and its manufacturing method.

SOLUTION: This thin-film cold cathode emits electrons into a vacuum by use of hot electrons accelerated within a solid. The thin-film cold cathode includes an Si substrate 1, a tunnel oxide film 2a formed on the Si substrate 1 through thermal oxidation and subjected to a gettering processing, and a thin-film electrode 3 formed on the oxide film 2a. The gettering process is a halogen-containing oxidation process, that is, oxygen O₂ with the addition of a

halogen-containing gas, e.g. hydrogen chloride HCl, is supplied to effect the thermal oxidation on the Si substrate 1. As a result, the dielectric pressure resistance characteristic of the oxide film 2 can thus be improved.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

* NOTICES *

2000-26986

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thin film cold cathode used for the equipment which uses electron rays, such as an electron microscope and electron-beam-lithography equipment, and its manufacture method. It is related with the thin film cold cathode which raised the isolation voltage property of the oxide film between a semiconductor substrate and a thin film electrode especially, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 2 is the cross section showing the conventional thin film cold cathode. This thin film cold cathode is carried by Journal of Vacuum Science and Technology, vol.B11, and pp.429-432 (1993), and consists of metal insulator semiconductors.

[0003] it is shown in drawing 2 -- as -- the front-face top of the Si substrate 11 -- SiO₂ etc. -- the oxide film 12 for isolation is formed On the whole, this oxide film 12 for isolation has the thickness of about 500nm, and has many portions whose thickness is about 5-20nm locally. A portion with a thickness [this] of about 5-20nm is set to tunnel oxide-film 12a. This tunnel oxide-film 12a is a thermal oxidation film obtained by supplying the oxygen in dryness atmosphere in an oxidization furnace, and heating the Si substrate 11. On the oxide film 12 for isolation, and tunnel oxide-film 12a, the thin film electrode 13 to which it is thin from the aluminum which is about 10-30nm is formed. The crevice of this tunnel oxide-film 12a turns into the electron emission section 14.

[0004] In the above-mentioned thin film cold cathode, if the thin film electrode 13 side is made into straight polarity and several V voltage is impressed between the Si substrate 11 and the thin film electrode 13, tunnel pouring of the electron will be carried out from the Si substrate 11 to tunnel oxide-film 12a, and an electron with the speed energy called hot electron from the electron emission section 14 will be emitted to a vacuum.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way -- for operating the thin film cold cathode using the conventional hot electron as an electron source -- tunnel oxide-film 12a -- several -- you have to impress the high electric field of MV/cm For this reason, sufficient isolation voltage is needed for tunnel oxide-film 12a. However, this tunnel oxide-film 12a is a thermal oxidation film obtained by supplying the oxygen dried as mentioned above into an oxidization furnace, and oxidizing the Si substrate 11. The destructive electric field of this oxide film were about 6-12 MV/cm. For this reason, the isolation voltage of tunnel oxide-film 12a was not enough, and dielectric breakdown of a tunnel oxide film had become a problem.

[0006] In addition, the above-mentioned destructive electric field measure the current which flows to lamp voltage, and are the electric field in the oxide film calculated from the voltage which carries out dielectric breakdown. As [show / by Fig.4 of Journal of Vacuum Science and Technology, vol.B11, and pp.429 (1993), and Fig.5 (a) / the measuring method of current which flows to this lamp voltage] Although not shown in these drawings, proof-pressure evaluation of a tunnel oxide film was performed by making into destructive electric field the electric field which the discontinuous point to which a high current flows rapidly exists if voltage is raised further, and consider as breakdown voltage with this discontinuous point, and are searched for.

[0007] this invention is made in consideration of the above situations, and the purpose is in offering the thin film cold cathode which raised the isolation voltage property of the oxide film between a semiconductor substrate and a thin film electrode, and its manufacture method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Thin film cold cathode which starts this invention in order to solve the above-mentioned technical problem is characterized by providing the electrode which is the thin film cold cathode which emits an electron into a vacuum, was formed of thermal oxidation on; semiconductor substrate and this semiconductor substrate using the hot electron accelerated within the solid-state, and was formed on the oxide film to which gettering processing was performed, and this oxide film. Moreover, it is desirable that the above-mentioned gettering processing is halogen content oxidation treatment.

[0009] In the above-mentioned thin film cold cathode, since an oxide film is formed on a semiconductor substrate by thermal oxidation which performed gettering processing, the alkali ion which exists in the inside of an oxide film and the interface of an oxide film and a semiconductor substrate by the gettering operation is removable. Thereby, the isolation voltage property

of an oxide film can be raised.

[0010] Moreover, it is desirable that the above-mentioned oxide film is what causes dielectric breakdown by electric field 10MV [/cm] or more. Moreover, it is desirable that the above-mentioned electrode is formed with the metal or the low resistance semiconductor.

[0011] Using the hot electron accelerated within the solid-state, the manufacture method of the thin film cold cathode concerning this invention is the manufacture method of thin film cold cathode of emitting an electron into a vacuum, and is characterized by providing the process which forms an oxide film on this semiconductor substrate, and the process which forms an electrode on this oxide film by performing gettering processing and oxidizing thermally; semiconductor substrate front face. Moreover, it is desirable that the above-mentioned gettering processing is halogen content oxidation treatment.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the form of 1 operation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 (a) - (d) is the cross section showing the manufacture method of the thin film cold cathode by the form of operation of this invention.

[0013] First, as shown in drawing 1 (a), after washing the front face of the Si substrate 1, the oxide film 2 for isolation for separating between the elements which adjoin each other on the front face of the Si substrate 1 is formed by wet oxidation. The thickness of this oxide film 2 for isolation is about about 500nm.

[0014] Next, as shown in drawing 1 (b), a resist film (not shown) is applied on the oxide film 2 for isolation, and this resist film is processed into a desired pattern using lithography technology. Then, wet etching by buffer fluoric acid (BHF) etc. is given to the oxide film 2 for isolation by using this resist pattern as a mask. Thereby, a crevice (namely, portion which the front face of the Si substrate 1 exposed) is formed in the oxide film 2 for isolation, and this crevice turns into the electron emission section 4.

[0015] Then, as shown in drawing 1 (c), tunnel oxide-film 2a is formed in the portion which gave thermal oxidation by gettering processing (for example, halogen addition oxidation style), and Si substrate 1 front face exposed. Namely, oxygen O₂ which put in in the oxidization furnace which does not illustrate the Si substrate 1, and added halogen content gas like a hydrogen chloride HCl in this oxidization furnace While supplying, it oxidizes thermally. Under the present circumstances, the halogen supplied to the Si substrate 1 carries out the getter of the alkali ion, such as sodium which exists in the inside of a tunnel oxide film, and the interface of tunnel oxide-film 2a and the Si substrate 1. Thereby, the isolation voltage of tunnel oxide-film 2a can be raised.

[0016] Specifically, tunnel oxide-film 2a causes dielectric breakdown by the electric field of 10 or more MV/cm. This destructive electric field measure the current which flows to lamp voltage, and are the electric field in the oxide film calculated from the voltage which carries out dielectric breakdown. In addition, although the above-mentioned halogen addition oxidation style is technology currently used for the usual MOS process, there is no example which applied the electron to the cathode emitted into a vacuum.

[0017] Next, as shown in drawing 1 (d), the thin film electrodes 3, such as aluminum, are formed by vacuum evaporationo etc. on tunnel oxide-film 2a and the oxide film 2 for isolation.

[0018] In the above-mentioned thin film cold cathode, if the thin film electrode 3 side is made into straight polarity and several V voltage is impressed between the Si substrate 1 and the thin film electrode 3, tunnel pouring of the electron will be carried out from the Si substrate 1 to tunnel oxide-film 2a, and an electron with the speed energy called hot electron from the electron emission section 4 will be emitted to a vacuum.

[0019] Since according to the form of the above-mentioned implementation the halogen addition oxidation style is used in case tunnel oxide-film 2a is formed in the front face of the Si substrate 1, the isolation voltage property of tunnel oxide-film 2a can be raised by the gettering operation, and tunnel oxide-film 2a which does not cause dielectric breakdown even if it impresses higher voltage between the thin film electrode 3 and the Si substrate 1 can be obtained. Therefore, larger radiation current can be acquired in this thin film cold cathode.

[0020] In addition, although the thin film electrode 3 is formed with metals, such as aluminum, with the form of the above-mentioned implementation, it is also possible to form a thin film electrode with the low resistance semiconductor with which the impurity was doped by high concentration.

[0021]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, an oxide film is formed on a semiconductor substrate by thermal oxidation which performed gettering processing. Therefore, the thin film cold cathode which raised the isolation voltage property of the oxide film between a semiconductor substrate and a thin film electrode, and its manufacture method can be offered.

[Translation done.]